

⑫ 特 許 公 報 (B2)

昭57-38629

⑤1 Int.Cl.<sup>3</sup>

C 09 D 11/18

識別記号

庁内整理番号

6609-4J

②④公告 昭和57年(1982)8月17日

発明の数 2

(全5頁)

⑤4 ボールペンインキ

②1特 願 昭 49-122116

②2出 願 昭 49(1974)10月23日

⑥5公 開 昭 51-47824

④3昭 51(1976)4月23日

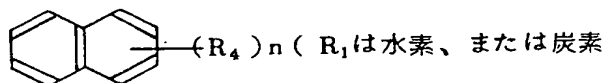
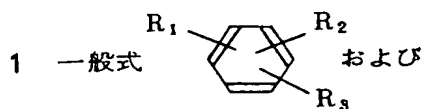
⑦2発 明 者 多賀香治

名古屋市昭和区緑町3丁目17番地  
パイロットインキ株式会社内

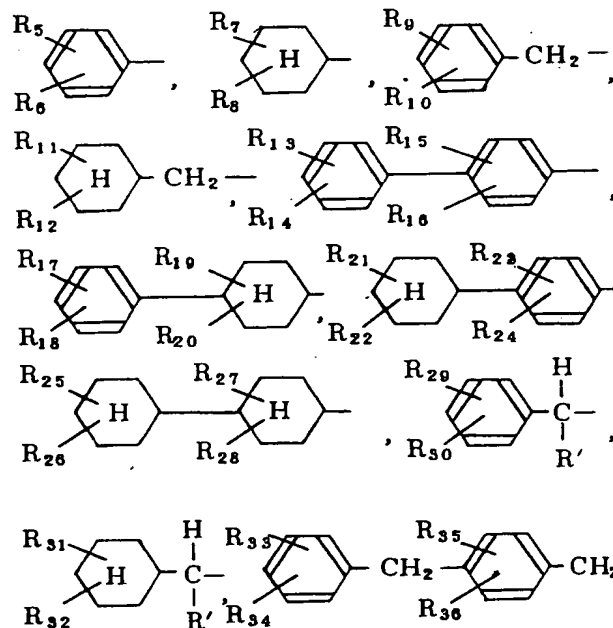
⑦1出 願 人 パイロット万年筆株式会社

東京都中央区京橋2丁目5番18号

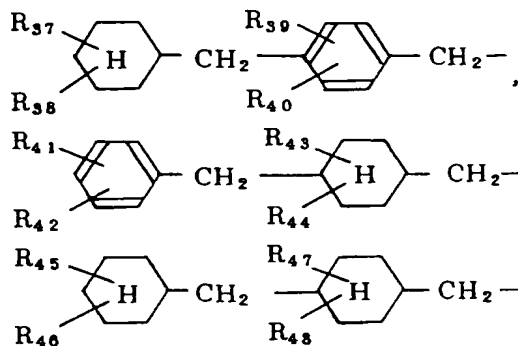
⑥7特許請求の範囲



数1~4のアルキル基、R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>は水素または



2



10 (R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>がいずれも水素の場合を除く。R<sub>5</sub>~  
R<sub>48</sub>は水素、または炭素数1~4のアルキル基、  
R'はメチル基又はエチル基である。)R<sub>4</sub>は炭素数  
1~4のアルキル基、nは1~3である。)で示  
15 される溶剤から選ばれた1種または2種以上の  
混合物を主溶剤として、これに所要量の樹脂、ま  
たは高分子化合物と所要量の色素を加え、所望に  
応じて主溶剤以外の溶剤を加えてなるボールペン  
インキ。

2 特許請求の範囲第1項のボールペンインキに  
おいて、全溶剤に対して40%以下の潤滑剤を加  
えてなるボールペンインキ。

発明の詳細な説明

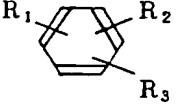
本発明は高沸点芳香族炭化水素を溶剤とするボ  
ールペンインキに関するものである。

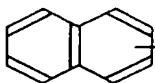
25 従来のボールペンインキでは、ヒマシ油等の不  
乾性油を主体とするものと、グリコールモノエ  
テル系溶剤と不乾性油類との混合溶剤を主体と  
するものがよく知られている。ヒマシ油等不乾性油  
を主体とするものはインキの滲み、裏抜け、手指  
30 による汚れが起こり鮮明な書写が得られず、イン  
キとして乾燥性を有していないため、経時により  
筆跡が不明瞭となる欠点があり、現在はほとんど  
使用されていない。グリコールモノエテル系溶  
剤と不乾性油類との混合溶剤を用いるボールペン  
35 用インキは現在一般的に用いられているが、グリ  
コールモノエテル系溶剤は水酸基を含んでいる  
ため80%RH以上の高湿時には吸湿があり、吸

3

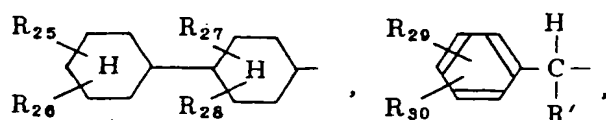
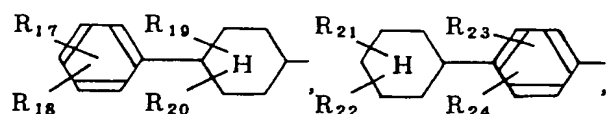
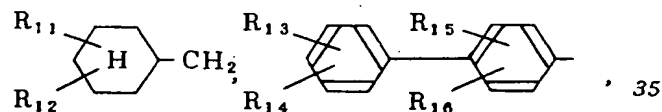
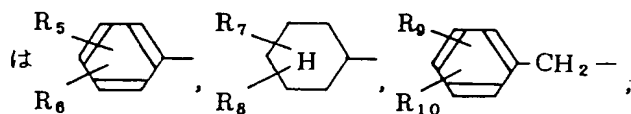
湿水分によるインキ中の染料および樹脂の析出があり、また金属に対する腐食を起こしやすい。不乾性油類として一般的に使用されるオレイン酸やその他の脂肪酸は著しく金属を腐食する傾向があり金属ソケットや金属のインキタンクを用いるボールペンには不適當であつた。

本発明のボールペンインキはこれらの問題を解決するものであり、その目的は80%RH以上の高湿雰囲気中におかれてもほとんど吸湿することがなく、また高温(50℃)におかれてもほとんど蒸発することがなく、したがって経時によりまったく不変の溶剤組成を保つことができ、しかも従来のインキのように金属に対して悪い影響を与える不乾性油類を必要としない耐食性の強いボールペンインキ組成成分を得ることである。本発明に使用する特定の高沸点芳香族炭化水素溶剤は染料の溶解性が良好でボールに対する湿潤性もよく吸湿性はほとんどなく、かつ乾燥性もインキ中では乾燥しないが、筆記された紙面では滲み、裏抜けがなく乾燥する程度の適当な乾燥性を有し、かつ金属をまったく侵さない等の性質を満足する特殊な溶剤である。

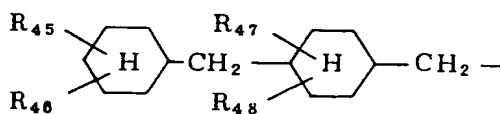
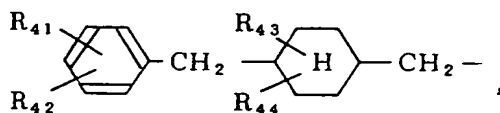
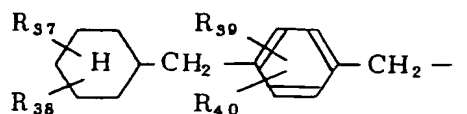
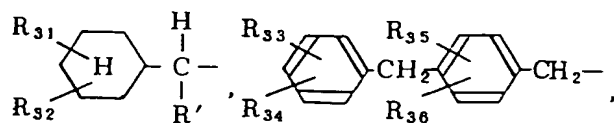
その溶剤の一般式は  および



素数1~4のアルキル基、 $R_2$ ,  $R_3$ は水素、また



4



$R_2$ ,  $R_3$ がいずれも水素の場合を除く。 $R_5 \sim R_{48}$ は水素、または炭素数1~4のアルキル基、 $R'$ は水素またはメチル基またはエチル基である。 $R_4$ は炭素数1~4のアルキル基、 $n$ は1~3である。)で示めされる。

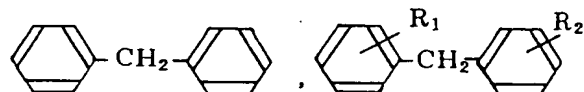
たとえば

1. ビフェニールおよびその誘導体



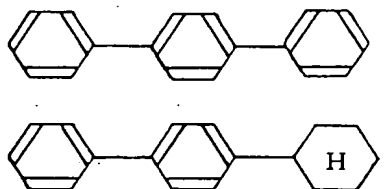
25 (Rは炭素数1~4のアルキル基)

2. ジフェニールメタンおよびその誘導体



( $R_1$ ,  $R_2$ は水素または炭素数1~4のアルキル基)

3. トリフェニールおよびその誘導体

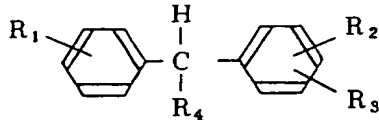


商品名HB-40(三菱モンサント(株)製)

部分水素添加トリフェニールの混合物、微黄色油状液、比重25/15.5℃、1.001~1.007、蒸発圧2mmHg/150℃、760mmHg/362℃

4. ジフェニールアルキル誘導体

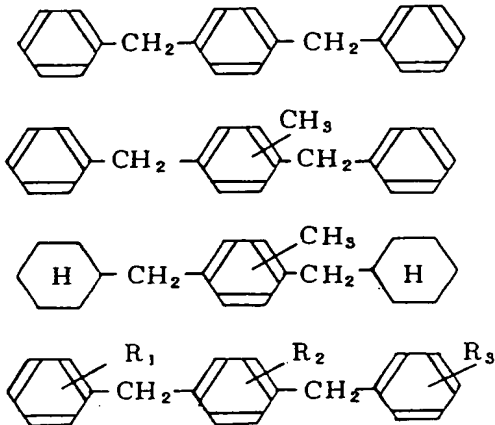
5



( $R_1 \sim R_3$ は水素または炭素数1～4のアルキル基、 $R_4$ はメチル基またはエチル基)

商品名ハイゾールSAS-295(日本石油化学(株)製)無色液体、比重1.5/4℃、0.988、粘度(c.st 100°) 5.10、沸点292℃～306℃

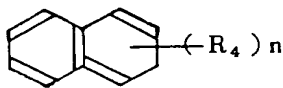
#### 5. トリフェニールジメタンおよびその誘導体



( $R_1 \sim R_3$ は水素、または炭素数1～4のアルキル基)

商品名マロサムS(ドイツ国ヒュルルス化学薬品社製)トリフェニールジメタンの異性体の混合物、微黄色液体、分子量207、比重1.03、蒸気圧3mmHg/200℃、760mmHg/390℃

#### 6. ナフタリン誘導体



( $R$ は炭素数1～4アルキル基、 $n$ は1～3)

商品名KMCオイル(呉羽化学社製)無色透明の液体、沸点280～310℃、比重0.96～0.97(15/4℃)

本発明はこれらの高沸点芳香族炭化水素の1種または2種以上の混合物をボールペンインキの溶剤としてインキの全溶剤に対して50%以上使用することが好ましいが、これに限定されるものではなく、主溶剤以外の溶剤も悪影響を与えない範囲で併用することができる。特に、ボールペンのボールの潤滑効果を良好にする必要がある場合は、

6

高級アルコール $R-OH$ 、高級アミド $R-CONH_2$ 、高級第一級アミン $R-NH_2$ 、高級第2級アミン $R-N<\overset{R'}{H}$ 、高級第3級アミン $R-N<\overset{R'}{R''}$ 、環状アミン、脂肪酸エステル $R-COOR'$ ( $R$ は炭素数4～20の炭化水素からなり、直鎖および分枝鎖の飽和、不飽和基で、 $R'$ 、 $R''$ はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、エタノール基である。)の1種または2種以上の混合物を潤滑剤としてインキの全溶剤に対して40%以下添加した混合溶剤をボールペンインキの溶剤として使用することを特徴とするものである。

そして、この混合溶剤に粘度調整および筆跡の滲み、裏抜け等の現象を防止する目的でマレイン酸樹脂、エステルガム、キシレン樹脂、石炭酸樹脂、ケトン樹脂、アルキッド樹脂、環状炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂等の樹脂類やポリブテン、ポリアミド等の高分子化合物の1種または2種以上を添加し、さらにこの系に油溶性染料または酒精溶性染料、またはそれらの混合物あるいは必要に応じて微細化した顔料を添加してなるものである。

次の表1は従来のボールペンインキに使用のグリコールモノエーテル系溶剤と本発明に使用の高沸点芳香族炭化水素の蒸発性、吸湿性を比較したものである。

表 1

溶 剤 名	蒸発率	吸湿率
マロサムS	0	0.27%
ハイゾールSAS-295	0	0.27%
エチレングリコールモノフェニールエーテル	0.28%	8.5%
ベンジルアルコール	6.7%	4.9%
※グリコールモノエーテル系ボールペン用混合液	5.5%	4.6%

※グリコールモノエーテル系ボールペン用混合液とは、エチレングリコールモノフェニールエーテル4：ベンジルアルコール4：オレイン酸1重量比の一般的な混合液である。

#### 測定方法

蒸発率：直径3cm、高さ3cmの秤量壺に試料5gを精秤し、50℃恒温槽に10日間放置後の蒸発率。

吸湿率：直径3cm、高さ3cmの秤量壺に試料5

7

gを精秤し、90～100% pHデシケータ中に10日間放置後の吸湿率。

グリコールモノエーテル系溶剤は構造的に見ると、比較的極性の高いアルコール性水酸基を有しているため、高湿時は吸湿性がある。また、高温下では蒸発が大きいため不乾性油との併用が必要となり不乾性油の使用は前述のごとく望ましいものではない。それに比して本発明に使用の高沸点芳香族炭化水素は非極性構造を有しているため高湿、高温下でもほとんど不変である。そのため、インキの貯蔵安定性が著しく向上すると同時に金属ソケット、金属のインキタンクに対して耐食性の強いインキができるのである。

本発明で使用の高沸点芳香族炭化水素溶剤単独であつてもボールに対する潤滑性は充分であるが、さらに金属ボールに対する潤滑性を向上する必要がある場合は、イソステアリルアルコール、ラウリルアルコール等の高級アルコールやオレインアミド等の高級アミドやドデシルアミン、ドデシルエタノールアミン、ジメチルドデシルアミン等の高級アミンやシクロヘキシルアミン、ベンジルアミン等の環状アミンやオレイン酸ブチル、ミソステン酸メチル等の脂肪酸エステルの中から選ばれた1種または2種以上の混合物を全溶剤に対して40%以下添加することにより常に円滑な筆記状態を有するボールペンインキを得ることができる。

本発明で用いる溶剤の効果を説明するために金属に対する腐食性について、以下の実験を行った。従来のボールペンインキに使用のグリコールモノエーテル系混合液(エチレングリコールモノフェニールエーテル4:ベンジルアルコール4:オレイン酸1の重量比の混合溶剤)中に快削黄銅棒を浸漬し、60℃恒温槽中に10日間放置した。黄銅棒は腐食され銅イオンが遊離し液が緑色に着色し、また黄銅棒も腐食によつて減量していることが認められた。本発明で用いる高沸点芳香族炭化水素溶剤のハイゾールSAS-295およびマ

ロサムSに快削黄銅棒を同様な方法で浸漬し10日後溶液の状態および黄銅棒の重量に初期の状態と変化なく腐食は認められなかつた。

このように金属ソケットや金属カートリッジに対する腐食性は本発明で用いる高沸点芳香族炭化水素溶剤において全く認められないが、さらに完

8

全な腐食性を必要とする場合は、防錆剤としてベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体や、第一級、第二級、第三級の環状のアミンを全配合量に対して5%以下使用することができる。

次に、本発明の実施例について説明する。

(以下で、部数は重量部である。)

#### 実施例 1

ハイゾールSAS-295 50部  
(日本石油化学(株)製ジフェニールアルキル誘導体系溶剤)

ハイラツク111 35部  
(日立化成(株)製のケトン樹脂)

オイルスカーレット308 15部  
(オリエント化学工業(株)製の赤色油性染料)

ハイゾールSAS-295 50部にハイラツク111 35部を加え100℃2時間攪拌溶解後、オイルスカーレット308を15部加え80℃で1時間攪拌溶解する。次に、温時濾過を行い貯蔵安定性、耐食性良好なボールペン用赤インキを得た。

#### 実施例 2

マロサムS 55部  
(ドイツ国ヒュルス化学薬品社製のトリフェニールジメタンの異性体の混合物)

ハイレツツP-90X 35部  
(三井石油化学(株)製の環状炭化水素樹脂)

スタンディープブラックBB 10部  
(ドイツ国バディシユ社製の黒色油性染料)

実施例1と同様にして貯蔵安定性および耐食性良好なボールペン用黒インキを得た。

#### 実施例 3

マロサムS 40部  
マルキード30A 35部

(荒川林産化学工業(株)製のマレイン酸樹脂)

ラウリルアルコール 10部  
スピロングリーンCGH 15部

(保土谷化学工業(株)製の緑色酒精溶性染料)

マロサムS 40部にマルキード30A 35部を加え100℃2時間攪拌溶解後、ラウリルアルコール10部スピロングリーンCGH 15部を加え80℃で1時間攪拌溶解する。次に、温時濾過を行い貯蔵安定性、耐食性良好なボールペン用緑インキを得た。

#### 実施例 4

## 9

## 10

ハイゾールSAS-295 40部  
 フローライトANS-103 35部  
 (朝陽化成(株)製のパラアミド系樹脂)  
 ドデシルエタノールアミン 5部  
 オイルオレンジ201 10部  
 (オリエント化学工業(株)製のとう色油溶性染料)  
 オイルピンク312 10部  
 (オリエント化学工業(株)製の桃色油溶性染料)  
 実施例3と同様にして貯蔵安定性、耐食性良好  
 なボールペン用赤インキを得た。  
 実施例 5  
 ハイゾールSAS-295 25部  
 ブチレングリコール1.3 20部  
 オレイン酸ブチル 5部  
 エスコレツツ5300 35部  
 (米国、エツソ化学社製の水素添加炭化水素樹脂)  
 スピロンバイオレットCRH 10部  
 (保土谷化学工業(株)製の紫色酒精溶性染料)  
 ネオザポンブルーFLE 5部  
 (ドイツ国、バディシュ社製の青色酒精溶性染料)

ハイゾールSAS-295 25部、ブチレン  
 グリコール1.3 20部にエスコレツツ5300  
 35部を加え100℃2時間攪拌溶解後、オレイ  
 ン酸ブチル5部スピロンバイオレットCRH10  
 部、ネオザポンブルーFEL5部を加え90℃1  
 時間攪拌溶解する。次に、温時濾過を行い貯蔵安  
 定性、耐食性良好なボールペン用青インキを得た。  
 実施例 6  
 マーロサムS 25部  
 ジエチレングリコールモノベンジルエーテル 25部  
 ハイラツク111 30部  
 スピロンブラツクGMH 5部  
 (保土谷化学工業(株)製の黒色酒精溶性染料)  
 スピロンバイオレットCRH 10部  
 (保土谷化学工業(株)製の紫色酒精溶性染料)  
 スピロンイエローCGH 5部  
 (保土谷化学工業(株)製の黄色精溶性染料)  
 実施例5と同様にして貯蔵安定性耐食性良好な  
 ボールペン用黒インキを得た。